Zur Kenntnis

der

p-Tolu-β-Alkylmiazin-α-Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Hendrik Petrus Muntendam

aus Oosterbeek (Niederlande).

BASEL.

Schweighauserische Buchdruckerei.

1894.

Diss.
Basel
1894.

Zur Kenntnis

der

p-Tolu-β-Alkylmiazin-α-Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Hendrik Petrus Muntendam

aus Oosterbeek (Niederlande).

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

BASEL.

Schweighauserische Buchdruckerei.

1894.

Herrn

Dr. H. P. Berlage

meinem väterlichen Freunde

in dankbarer Hochachtung

gewidmet.

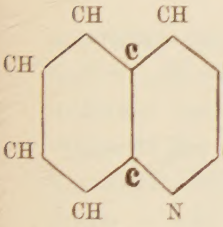
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0072

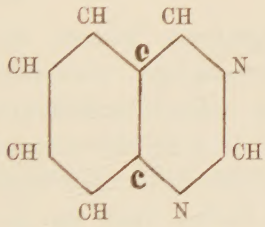
Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Doktor *Aug. Bischler* habe ich nachstehende Untersuchung im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Zürich ausgeführt.

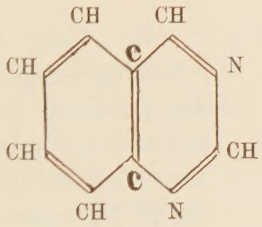
Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle, Herrn Dr. *Bischler* für seine mir während der Ausführung dieser Arbeit stets in so freundlicher Weise erteilten Ratschläge und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Unter Phenmiazinverbindungen versteht man nach der *Wiedmann*'schen*) Nomenclatur solche Phendiazine oder Benzodiazine, welche die zwei Stickstoffatome in Metastellung haben. Sie lassen sich vom Chinolin ableiten, indem man sich in diesem eine Methingruppe in Metastellung zum Stickstoff durch ein zweites Stickstoffatom ersetzt denkt:



Chinolin.





Phenmiazin.

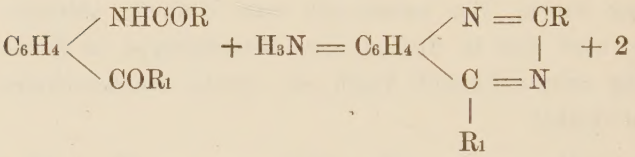
Die Phenmiazine werden von manchen anderen Chemikern, so von *Gabriel, Paal* und *Weddige,* auch Chinazoline benannt. Die *Wiedmann*'sche Nomenclatur ist aber gerade für die sechsgliederigen stickstoffhaltigen Ringe sehr zweckmässig. Der Name „Phenmiazin" oder „Benzomiazin" hat direkten Bezug auf die Constitution dieser Körper, während die Bezeichnung „Chinazolin" nur so viel angeben soll, dass es stickstoffhaltige Chinoline sind, deren es aber viele geben kann.

---

*) Journal f. pr. Ch. 38. 192.

In den letzten 5—6 Jahren sind verschiedene Synthesen für Phenmiazinabkömmlinge bekannt geworden. Nach den meisten Synthesen bekommt man aber nur hydrierte- und Oxyverbindungen dieser Körperklasse und nur nach der von *Aug. Bischler**) angegebenen erhält man die Homologen des Phenmiazins. Das Verfahren von *A. Bischler* besteht in der Condensation von Säurederivaten der o-Amidocarbonylverbindungen mit alkoholischem Ammoniak.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zu dieser Synthese können die verschiedensten o-Amidocarbonylverbindungen verwendet werden, so die Acidylderivate des o-Amidobenzaldehyds, der o-Amidoketonverbindungen, die o-Amidobenzoesäuren und die acidylierten Isatinsäuren. Das in der oben entwickelten Gleichung mit R_1 bezeichnete Radical kann also gleich sein — einem Wasserstoff, einer Alkyl- oder Phenyl-, einer Hydroxylgruppe und endlich einer Carboxylgruppe. Das Radical R kann, je nach dem Säureanhydrid, welches für die Darstellung der acidylierten Amidokörper in Anwendung kam, gleich sein Methyl, Aethyl . . . ., Phenyl, Benzyl u. s. w.

Wie man aus dem Gesagten entnehmen kann, ist diese Synthese von allgemeiner Anwendbarkeit; nach derselben kann man nicht nur die verschiedensten Homologen, sondern auch Oxyverbindungen und Carbonsäuren

---

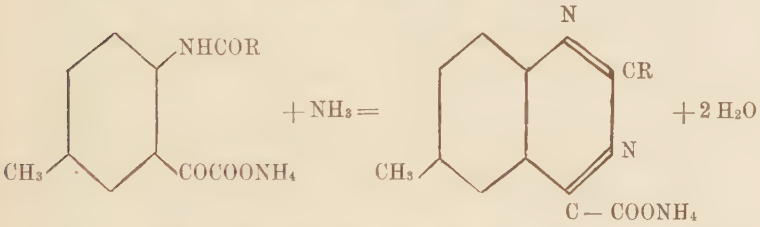
*) Ber. d. d. Chem. Ges. XXIV. 506.

der Phenmiazinreihe erhalten und zwar, da die Condensation mit Ammoniak so zu sagen quantitativ vor sich geht, so kann man alle diese Derivate mit Leichtigkeit erhalten.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Carbonsäuren des Phenmiazins. Von denselben wurde eine Reihe von Herrn *B. Serebrjakianz*, auf Veranlassung des Herrn Dr. *Aug. Bischler*, aus den Acidyl-o-Amidobenzoyl-Ameisensäuren gewonnen.

Im Anschluss an diese Arbeit habe ich die Acidyl-o-Amidotoluyl-Ameisensäuren in die correspondierenden Carbonsäuren des Tolumiazins übergeführt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die Stelle der Carboxylgruppe wird mit dem Präfix „α“, diejenige der Radical „R-“ mit „β“ bezeichnet.

Die von mir erhaltenen Tolu-β-Alkylmiazin-Carbonsäuren erwiesen sich als etwas beständiger, gegenüber den Phen-β-Alkylmiazin-Carbonsäuren. So kann man sie ohne Zersetzung von Krystallwasser durch Erhitzen befreien. Die Säuren sind ausgiebig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkalien oder Mineralsäuren. Beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt zersetzen sie sich ziemlich glatt in Kohlendioxyd und Tolu-β-Alkylmiazine.

Die Acidyl-o-Amido-p-Toluyl-Ameisensäuren habe ich aus den Säurenderivaten des p-Methylisatins dargestellt.

Das p-Methylisatin wurde von *P. Meyer**) aus Dichloressigsäure und p-Toluidin gewonnen.

Ich habe einige Versuche angestellt, um die merkwürdigen Entstehungsverhältnisse dieses p-Toluisatins zu erklären. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper nach folgenden Reaktionen sich bildet:

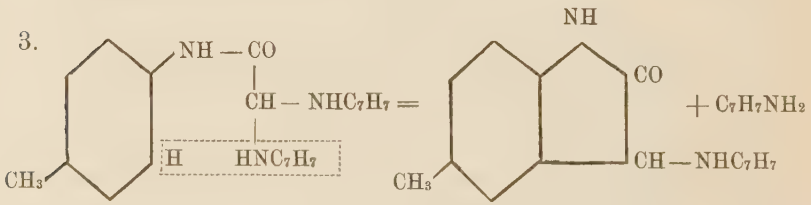
Dichloressigsäure giebt mit p-Toluidin zunächst jedenfalls Ditoluidoessigsäure:

1. $4\,C_7H_7NH_2 + Cl_2CHCOOH = (C_7H_7NH)_2CHCOOH + 2\,C_7H_7NH_2 \,.\, HCl$.

Aus der Ditoluidoessigsäure wird dann weiter ein Toluid erhalten:

2. $(C_7H_7NH)_2\,CHCOOH + H_2NC_7H_7 = (C_7H_7NH)_2\,CHCONHC_7H_7 + H_2O$., aus welcher Verbindung sich eine von den beiden zuerst eingetretenen Toluidogruppen mit einem Wasserstoffatom aus dem Toluidinkern des zuletzt in das Molecul eingetretenen Toluidinrestes als Toluidin abspalten kann, wie das aus folgendem Schema zu ersehen ist:

3.



p-Toluylamido-p-Methyloxindol.

Das p-Toluylamido-p-Methyloxindol ist das Condensationsprodukt von Dichloressigsäure und p-Toluidin nach *Duisberg***); dasselbe wird schon durch den Luftsauerstoff,

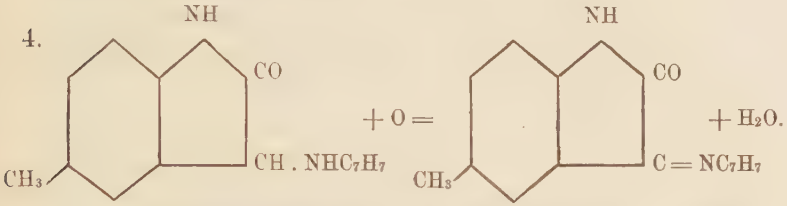
---

*) Ber. d. d. Chem. Ges. XVI. 924 und 2261.

**) Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII. 191.

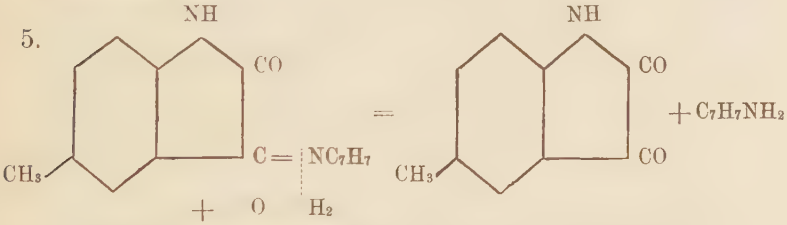
unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen zu dem p-Toluyl-p-Methylimesatin oxydiert:

4.



In bekannter Weise wird dieses Imesatin beim Digerieren mit Salzsäure in p-Methylisatin und salzsaures p-Toluidin gespalten:

5.



Wie aus den Gleichungen 2 und 3 und 5 zu ersehen ist, würde nach dieser Auffassung die Zusammensetzung des Endproduktes unabhängig sein von den Aminen, die nach Gleichung 1 in Reaktion treten, da diese Aminmolecule nach Gleichung 3 und 5 wieder abgespalten werden. Die Formel des Endproduktes würde bedingt sein durch das Amin, das auf die Ditoluidoverbindung unter Entstehung eines Anilids, Toluids u. s. w. nach Gleichung 2 einwirkt.

Die ersten drei Reaktionsgleichungen sind analog denjenigen, die *A. Bischler**) für die Erklärung der Entstehungsverhältnisse der α-Phenylindolen aufgestellt und mit *H. Brion* die Richtigkeit derselben bewiesen hat.

*) Ber. d. d. Chem. Ges. XXV. 2860.

Die verschiedenen von mir angestellten Versuche, um zu beweisen, dass der Kern des als Endprodukt sich bildenden Isatins nur von dem Amin, welches nach Gleichung 2 in Reaktion tritt, abhängig ist, gaben kein positives Resultat.

Die Bildung von Isatinen aus Dichloressigsäure und aromatischen Aminen scheint eine ganz beschränkte Reaktion zu sein; ausser dem p-Methylisatin von *P. Meyer* wurde von *Paulsch**) noch das p-Äthylisatin nach dieser Reaktion gewonnen. Das p-Äthylisatin bildet sich dazu noch in ganz geringen Mengen. Anilin, o-Toluidin und as. Xylidin oder Isobutylanilin geben beim Erwärmen mit Dichloressigsäure keine Isatinderivate, wenigstens konnte ich daraus keine gewinnen.

Nach diesen Ergebnissen, dass nur p-Toluidin sich für diese Synthese eignet (p-Äthylanilin ist ziemlich schwer zugänglich), habe ich meine Untersuchung in dieser Richtung unterbrochen, da verschiedene Amine, die sich für diese Synthese eignen würden, zum Beweise der Richtigkeit der drei oben aufgestellten Gleichungen nötig sind.

p-Methylisatin.

$C_8 H_4 (CH_3) NO_2$

Das zur vorliegenden Arbeit verwendete p-Methylisatin wurde nach den Angaben von *Paul J. Meyer***) dargestellt.

1 Molecul Dichloressigsäure wurde zu 4 Moleculen p-Toluidin zugesetzt und das Gemisch, welches sich als-

---

*) Ber. d. d. Chem. Ges. XVII. 2805.

**) Ber. d. d. Chem. Ges. XVI 924 und 2261.

bald rot färbte, auf dem Wasserbade ca. 2 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit es zu einem tiefroten, dicken Krystallbrei erstarrte.

Zur Entfernung des gebildeten salzsauren Toluidins wurde das Reaktionsprodukt mit viel heissem Wasser ausgewaschen, wobei sich das gebildete p-Toluyldihydro-p-Methylimesatin als Öl auf den Boden des Gefässes absetzte. Dasselbe wurde darauf in Alkohol gelöst und zur Beschleunigung der Oxydation Sauerstoff durchgeleitet.

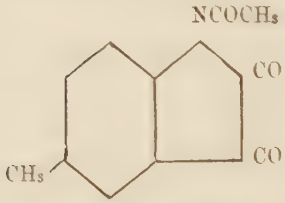
Nach einem Tag setzte sich das p-Toluyl-p-Methylimesatin als ein rot-gelber Krystallkuchen am Boden und an den Wänden des Glases ab; aus der Mutterlauge schied sich nach einigen Tagen noch ziemlich viel von demselben Körper ab. Versuche nach *Meyer*'s zweiter Angabe, wobei man die Reaktion in alkoholischer Lösung vornimmt, gaben im ganzen etwas bessere Ausbeuten.

Das auf diese Weise erhaltene p-Toluyl-p-Methylimesatin löste sich beim Behandeln mit wenig concentrierter Salzsäure zu einer braunen dunkelen Flüssigkeit. Alsbald erstarrte diese beim Umrühren zu einer kirschrot gefärbten Krystallmasse von p-Methylisatin*), welches durch Digerieren mit kaltem Wasser von dem bei der Reaktion entstandenen salzsauren Toluidin befreit wurde.

Das p-Methylisatin habe ich durch Erwärmen mit Säureanhydriden in die Acidylderivate übergeführt, die letzteren durch Behandeln mit Alkalien in die Acidylierte-p-Methylisatinsäuren, aus welchen ich dann beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die Tolumiazincarbonsäuren bekam.

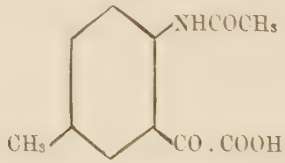
*) Ber. d. d. Chem. Ges. XVI, 2265 und 2266.

Acetyl-p-Methylisatin.



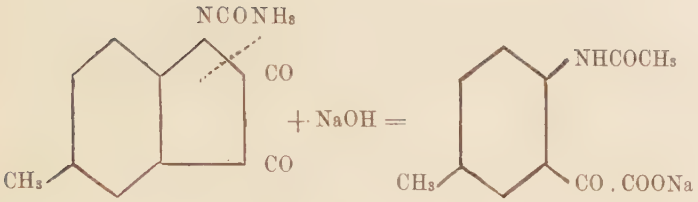
Diesen von C. *Duisberg**) schon dargestellten Körper erhält man durch 2stündiges, schwaches Kochen von p-Methylisatin mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Beim Erkaltenlassen erstarrt die dunkelrote Lösung zu einem aus Nädelchen bestehenden Krystallkuchen, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit absolutem Alkohol eine dunkelgelbe Farbe besitzen. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Benzol bekommt man das reine citronengelb gefärbte Acetyl-p-Methylisatin vom Schm. P. 172°.

Acetyl-p-Methylisatinsäure.



Das oben beschriebene Acetyl-p-Methylisatin löst sich, nachdem man es mit wenig Wasser versetzt, in concentrierte Natron- oder Kalilauge leicht auf, mit dunkelgelber Farbe. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

*) Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII. 197.



Zu viel Natron- resp. Kalilauge bewirkt die Ausscheidung des Salzes als grauweisse Masse, welche sich indessen sehr leicht auf Zusatz von etwas Wasser löst.

Unter Eiskühlung wurde zu dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure zugegeben, worauf sich, nach eingetretener Neutralisation, die freie Isatinsäure als weisses oder schwach gelb gefärbtes Pulver abschied. Diese wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schm. P. 166° C.

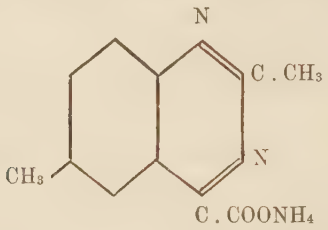
I. 0,1393 gr. Exsiccator trockne Substanz ergaben:
0,3047 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0831 gr. Kohlenstoff,
0,0634 gr. Wasser, „ 0,00704 gr. Wasserstoff.

II. 0,1190 gr. gaben bei 14° C. und 716 mm. Barometerstand 6,8 ccm. Stickstoff.

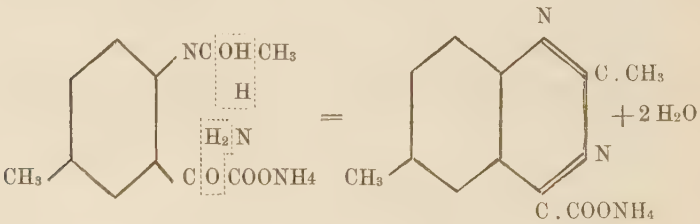
	Berechnet für C_{11} H_{11} NO_4		Gefunden I.	II.	
C_{11}	132,0	59,72	59,65	—	pCt.
H_{11}	11,0	4,97	5,05	—	„
N	14,0	6,33	—	6,32	„
O_4	64,0	28,98	—	—	„
	221,0	100,00.			

Die Acetyl-p-Methylisatinsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer dagegen in kaltem; auch löst sie sich leicht in kaltem, sowie in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure.



Wird die Acetyl-p-Methylisatinsäure mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, so condensiert sich das entstehende Ammoniumsalz unter Ringschliessung nach folgender Gleichung:



Man muss dabei Sorge tragen, nicht über ca. 120° C. zu erhitzen, da bei höherer Temperatur das Produkt unreiner wird, unter Rotfärbung.

Ich erhitzte jedesmal 5 bis 8 gr. der Acetyl-p-Methylisatinsäure mit 10—15 ccm. concentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr 2½ Stunden. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine weisse, dichte und federartige Krystallmasse, welche am untern Ende der Röhre etwas rot gefärbt war. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisieren daraus erhielt ich dünne, weisse Nädelchen, meistens aber etwas rötlich gefärbt vom Schmelzpunkt 170° C.

0,0935 gr. trockene Substanz gaben bei 24° C. und 724 mm. Barometerstand 17 ccm. Stickstoff.

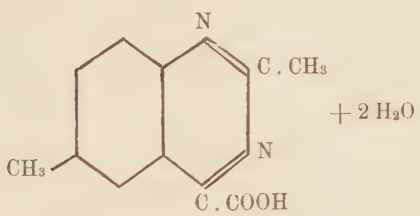
Berechnet für C_{11} H_{18} N_3 O_2	Gefunden
N 19,17	19,36 pCt.

Das Salz löst sich sehr leicht in kaltem und warmem Wasser, sowie in heissem Alkohol; ist aber unlöslich in Benzol, Äther und Aceton.

Bariumchlorid erzeugt mit der wässerigen Lösung des Salzes sofort einen weissen, flockigen Niederschlag; Kupfersulfat einen blaugrünen, flockigen — Mercuronitrat einen weissen gallertartigen — und Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag.

Aus dem Ammoniumsalz ist leicht zu gewinnen die

p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäure.



Wenn man zu der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure verdünnte Salzsäure zusetzt, so scheidet sich die freie Miazincarbonsäure ab. Deshalb löste ich einen Teil dieses Salzes in wenig lauwarmem Wasser und setzte der schwach roten Lösung bis zum Neutralisationspunkt verdünnte Salzsäure zu. Ein Überschuss von noch so geringer Menge Salzsäure ist zu vermeiden, da es wesentlich die Löslichkeit der entstehenden Säure erhöht. Ich setzte also so lange Salzsäure zu bis Congopapier sich

schwach bläute, wobei sich sofort die Miazincarbonsäure in kleinen weissen Kryställchen abschied. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte sie den Schmelzpunkt 160° C. Beim Schmelzen entweicht viel Kohlendioxyd.

Da es möglich war, dass diese Säure mit Krystallwasser krystallisierte, wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet und dann analysiert.

I. 0,1361 gr. Substanz gaben
0,2788 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0760 gr. Kohlenstoff,
0,0779 gr. Wasser, „ 0,00865 gr. Wasserstoff.

II. 0,2516 gr. Substanz gaben bei 17° C und 727 mm. Barometerstand 26,3 ccm. Stickstoff.

III. 0,1174 gr. Substanz gaben bei 17° C und 727 mm. Barometerstand 12,3 ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11} H_{10} N_2 O_2 + 2 H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{11}	132	55,64	55,86	—	—	pCt.
H_{10}	10	5,88	6,36	—	—	
N_2	28	11,76	—	11,58	11,60	„
O_2	32	—	—	—	—	
2 aq.	36					
	238					

Ein Teil dieser Säure wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst und im Exsiccator im luftverdünnten Raum stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisierte sie daraus in schwach gelbgefärbten Blättchen, welche an der Luft getrocknet analysiert wurden.

0,1308 gr. Substanz lieferten:
0,2649 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,07224 gr. Kohlenstoff,
0,0705 gr. Wasser „ 0,00783 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$	Gefunden
C 55,46	55,28 pCt.
H 5,88	5,96 „

Zur Bestätigung, dass die p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure mit 2 Moleculen Wasser krystallisiert, wurde sie davon befreit und nachher wieder analysiert. Wie aber Hr. *Serebrjakianz,* vom hiesigen Laboratorium, bereits gefunden hat, sind die Miazincarbonsäuren beim Trocknen auf 110° C in der Luft, nicht beständig: sie zersetzen sich dabei unter fortwährender Gewichtsabnahme infolge von Kohlendioxyd-Abspaltung und Bildung des entsprechenden Miazins, was auch an dem Geruch deutlich wahrnehmbar ist. Aus diesem Grunde habe ich das Trocknen auf die angegebene Temperatur in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen.

Am einfachsten geschieht dies in einem weiten, kurzen Reagenzgläschen, in welchem sich die Substanz befindet. Ein zweimal durchbohrter Gummistöpsel schliesst das Gläschen; durch das eine Loch steckt ein Glasröhrchen, welches mit einem Kohlensäureapparat verbunden ist, während durch ein zweites Röhrchen die Kohlensäure entweichen kann. Das Reagenzgläschen passt in ein anderes, weiteres, welches in einem Ölbade erhitzt wird. Auf diese Weise zusammengestellt kann man bequem jedesmal das die Substanz enthaltende Proberöhrchen herausnehmen und wägen. Nachdem die, mit dem Röhrchen zusammengewogene Substanz darin war und alle Luft durch einen schwachen Kohlensäure-Strom ausgetrieben war, wurde sie im Ölbad 1 bis 2 Stunden auf 110—115° erhitzt.

Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom wurde gewogen und diese Handlung wiederholt bis keine Gewichtsabnahme mehr konstatiert werden konnte.

0,2276 gr. Substanz verloren nach
1er Wägung 0,0123 gr. Krystallwasser,
2er „ 0,0225 „ „
3er „ —
Im ganzen 0,0348 „ „ verloren.

Berechnet für C_{11} H_{10} N_2 O_2 + 2 H_2O			Gefunden
2 H_2O	36	15,12	15,29 pCt.

Die gefundene Prozentzahl entspricht also der Erwartung von 2 Moleculen Krystallwasser. Die Säure hatte sich dabei auch fast nicht zersetzt, obwohl man einen ganz schwachen miazinartigen Geruch wahrnehmen konnte.

Die wasserfreie Säure wurde dann analysiert und gab folgende Resultate:

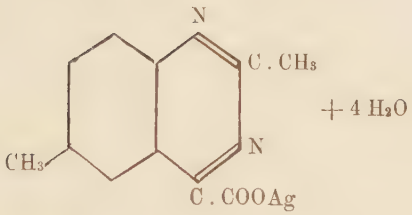
0,1385 gr. Substanz lieferten
0,3335 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,09093 gr. Kohlenstoff,
0,0673 gr. Wasser „ 0,07477 gr. Wasserstoff.

Berechnet für C_{11} H_{10} N_2 O_2			Gefunden
C_{11}	132	65,34	65,63 pCt.
H_{10}	10	4,95	5,32 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	202		

Die p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten nach einigen Tagen ab. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem; unlöslich in heissem Benzol, Äther, Chloroform, Aceton und Ligroin; leicht dagegen in Eisessig, sowie in kalten verdünnten Säuren, Natronlauge und in warmer verdünnter Sodalösung.

Diese Miazincarbonsäure wurde durch folgende Salze und Derivate weiter charakterisiert.

Silbersalz.



Einige Gramme des Ammoniumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst und Silbernitratlösung zugesetzt. Sofort fiel ein dicker, käsiger, gelblichweisser Niederschlag aus, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, welchem einige Tropfen verdünnten Ammoniaks zugesetzt sind, und beim Stehen dieser Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure scheiden sich nach einigen Tagen schöne, grosse, gelbe, durchsichtige Prismen ab.

0,1902 gr. Silbersalz verloren nach mehrstündigem Erwärmen auf 110—115° C. 0,0354 gr. Krystallwasser.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Ag + 4H_2O$		Gefunden
$4H_2O$	72	18,61 pCt.
	18,64	

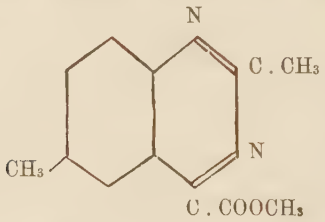
0,1548 gr. wasserfreie Substanz liessen beim Glühen 0,0534 gr. Silber zurück.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Ag$		Gefunden
Silber	34,94	34,50 pCt.

Das Silbersalz löst sich, wie schon erwähnt, sehr leicht in ammoniakhaltigem Wasser und zersetzt sich bei 170—175° C.

Aus diesem Silbersalz habe ich die folgenden zwei Ester der Miazincarbonsäure gewonnen.

p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäuremethylester.



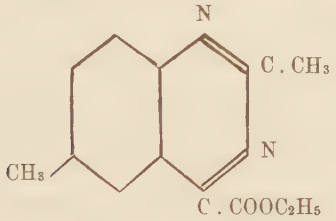
Ein Teil des Silbersalzes wurde mit seinem doppelten Gewicht Jodmethyl am Rückflusskühler 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dieser Zeit extrahierte ich das Reaktionsprodukt mit Äther und filtrierte die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Jodsilber. Beim Verdunsten des Äthers und etwaig zu viel angewandten Jodmethyls blieb ein etwas rot gefärbter Krystallkuchen zurück. Zum Entziehen vom freien Jod wurde dieses Produkt mit Natriumhyposulfit in wässeriger Lösung geschüttelt und der abfiltrierte und ausgewaschene Ester aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann gelbe oder sehr schwach rot gefärbte Blättchen, welche den Schmelzpunkt 96° C. zeigten.

0,1235 gr. Exsiccatortrockne Substanz gaben:
0,3014 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0722 gr. Kohlenstoff,
0,0619 gr. Wasser, „ 0,00687 gr. Wasserstoff.

Berechnet für C_{12} H_{12} N_2 O_2			Gefunden
C_{12}	144	66,66	66,56 pCt.
H_{12}	12	5,51	5,57 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	216		

Der Methylester löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol, sowie in Benzol, Äther, Aceton und Petroläther; ist aber unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

p-Tolu-γ-Methylmiazin-α-Carbonsäureäthylester.



Analog wie den Methylester versuchte ich durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodæthyl auf dem Wasserbad den Äthylester zu gewinnen. Nach ebenfalls 2stündigem Erwärmen und Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Äther blieb nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbrotes Öl zurück, das indessen beim Stehen allmählich zu strahlförmig gruppierten Prismen erstarrte. Auch diese wurden mit wässeriger Natriumhyposulfitlösung ausgeschüttelt zur möglichsten Entfärbung und nach Auswaschen mit Wasser noch einmal aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann schöne grosse gelbe Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 71° C.

0,1193 gr. Exsiccatortrockne Substanz gaben:
0,2953 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,08052 gr. Kohlenstoff,
0,0690 gr. Wasser, „ 0,00766 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$			Gefunden
C_{13}	156	67,82	67,50 pCt.
H_{14}	14	6,08	6,37 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	230		

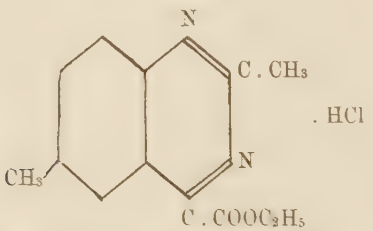
Der Äthylester ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in allen anderen Lösungsmitteln, schon in der Kälte.

Platinchlorid erzeugt sofort einen rot-gelben pulverigen Niederschlag; Pikrinsäure einen gelben pulverigen Niederschlag.

Die Miazincarbonsäuren lösen sich zwar sehr leicht in Mineralsäuren, besitzen also, wie die Amidosäuren — sauren und basischen Charakter, Salze mit Säuren konnte ich aber keine in Substanz gewinnen, wegen der grossen Löslichkeit derselben. Die ätherischen Lösungen der Ester geben dagegen mit Chlorwasserstoff Niederschläge. Werden diese Salze über Kalk getrocknet, so verlieren sie einen Teil des Chlorwasserstoffs und die Chlorbestimmung liefert etwas zu niedrige Werte.

Ich erwähne hier das

Salzsaure Salz.



1,5 gr. des Äthylesters wurde in absolutem Äther gelöst und sehr wenig trocknes Salzsäuregas auf die Oberfläche eingeleitet. Es fiel sofort ein voluminöser weisser Niederschlag des salzsauren Salzes aus, welcher über Kalk getrocknet ein weisses amorphes Pulver darstellte. Es zeigte den Schmelzpunkt 137° C.

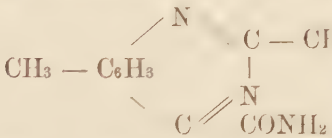
Das Salz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in absolutem Äther. Die Chlorbestimmung gab:

I. 0,1200 gr. trockne Substanz lieferten 0,0591 gr. AgCl
II. 0,0940 „ „ „ „ 0,0443 „ „
III. 0,1145 „ „ „ „ 0,0537 „ „

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden I.	II.	III.
Cl	13,32	12,16	11,64	11,52 pCt.

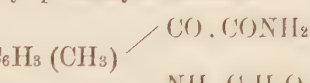
Beim Erhitzen der Ester der p-Tolu-$_\beta$-Methylmiazincarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss, bekommt man das Säureamid:

p-Tolu-$_\beta$-Methylmiazin-$_\alpha$-Carbonsäureamid.



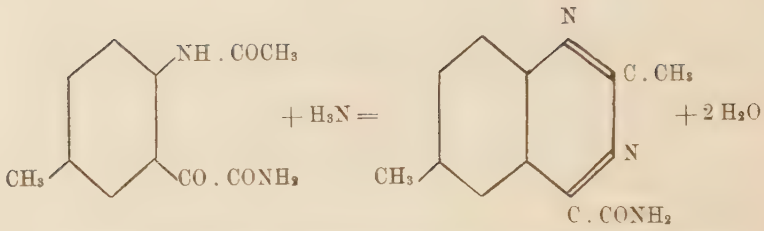
Grössere Mengen dieses Säureamids habe ich indessen direkt synthetisch gewonnen.

Wie nämlich *Panaotovic**) gefunden hat, reagiert Acetyl-p-Methylisatin mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Acetyl-p-Methylisatinamid.



Dieses Acetyl-p-Metylisatinamid reagiert mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss analog der Acetyl-p-Methylsatinsäure nach der Gleichung:

*) Journal f. Prakt. Chemie XXXIII. 72.



also unter Entstehung des Amids der betreffenden Miazincarbonsäure.

Das Säureamid von *Panaotovic* erhält man am zweckmässigsten aus einer Benzollösung des Acetyl-p-Methylisatins auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak; schon nach einigen Minuten scheidet sich das Amid in kleinen, farblosen Nädelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert bekommt man dann das genannte Amid in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141° C.

Darauf erhitzte ich 5 gr. dieses Amids mit einer neuen Portion alkoholischen Ammoniaks 2 Stunden im Rohr auf 120—130°. Beim Erkalten befanden sich in der roten Lösung schöne, prachtvolle lange, farblose Nadeln; welche ganz rein nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wurden.

Es hatte sich so das p-Tolu-,β-Methylmiazin-α-Carbonsäureamid gebildet, welches bei 212° C. schmilzt.

0,1270 über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben:
0,3056 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,07334 gr. Kohlenstoff,
0,0689 gr. Wasser „ 0,00765 gr. Wasserstoff.

Berechnet für C_{11} H_{11} N_3 O			Gefunden
C_{11}	132	65,67	65,43 pCt.
H_{11}	11	5,47	5,42 „
N_3	42	—	—
O	16	—	—
	201		

Dieses Säureamid erhielt ich auch durch Erhitzen des Miazin-α-Carbonsäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak im Rohr. Nach zweistündigem Erhitzen auf 140° setzen sich in der rot gefärbten Flüssigkeit schön ausgebildete Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper fast denselben Schmelzpunkt wie das oben erwähnte Amid: 210° C.

Zwei Stickstoffbestimmungen gaben folgende Resultate:

I. 0,1085 gr. trockene Substanz gaben bei 20° C. und 701 mm. Barometerstand 21 ccm. Stickstoff,

II. 0,1280 gr. trockene Substanz lieferten bei 17° C. und 718 mm. Barometerstand 24,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O$	Gefunden	
	I.	II.
Stickstoff 20,89	20,36	20,67 pCt.

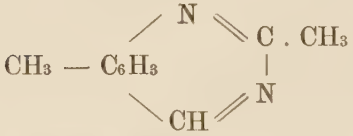
Das p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäureamid löst sich ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht dagegen in heissem Alkohol. Sehr schwer löslich in heissem Benzol. In Wasser und in Äther ist es unlöslich; wird aber von Chloroform und Aceton leicht gelöst.

Ein Versuch, den ich angestellt habe, um aus diesem p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäureamid ein Nitril zu bekommen, ist leider nicht gelungen. 2 gr. dieses Amids wurden mit ca. 2 gr. Phosphorpentoxyd 2 Stunden in ein Kölbchen im Ölbade erhitzt. Bei 160° wurde das Gemisch gelb, schmolz aber erst bei 200° zusammen, wobei das Säureamid ein wenig sublimierte. Nach einem halbstündigen Erhitzen auf 200° C. bildete das Produkt ein braunes Pulver, welches schwach nach Nitril roch. Die Temperatur wurde noch bis auf 220° gesteigert und nach dem Erkalten

das braune Pulver mit Wasser versetzt, filtriert und ausgewaschen, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Es schied sich aus der rot-braunen Alkohollösung aber nichts ab, so dass die weiteren Versuche dann auch aufgegeben wurden.

Beim Erhitzen der Tolumiazin-Carbonsäure entsteht das

p-Tolu-β-Methylmiazin.



Wie schon erwähnt, zersetzt sich die p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäure beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bildung von Miazin. Auch das Ammoniumsalz dieser Säure liefert bei der trockenen Destillation mit Calciumoxyd dasselbe Miazin.

Die beste Ausbeute bekam ich aus der Säure selbst, welche in einem Fractionskölbchen für sich ganz schwach erhitzt wurde. Sie schmolz dabei sehr bald zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen unter Entwicklung von viel Kohlendioxydblasen. Nachdem dieses vorüber war, wurde höher erhitzt bis bei 255° C. (und bei 726 mm. Barometerstand) die Flüssigkeit ins Sieden kam.

Es destillierte bei dieser Temperatur ein hellgelbes, stark miazinartig riechendes Öl, das aber sogleich in der Vorlage zu einem citronengelben Kuchen erstarrte. Der Destillationsrückstand war nur ein geringer.

Das überdestillierte feste Produkt wurde aus Ligroin, worin es sich leicht löst, umkrystallisiert und so erhielt ich hellgelbe, grosse Blättchen vom Schmelzpunkt 79° C.

Die Analysenergebnisse stimmten auf obige Formel:

I. 0,1154 gr. Exsiccator trockene Substanz lieferten:
0,3215 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0876 gr. Kohlenstoff,
0,0648 gr. Wasser „ 0,0072 gr. Wasserstoff.

II. 0,1125 gr. trockene Substanz gaben bei 17° C. und 709 mm. Barometerstand, 18,3 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$			Gefunden I.	II.	
C_{10}	120	75,95	75,83	—	pCt.
H_{10}	10	6,33	6,23	—	„
N_2	28	17,72	—	17,56	„
	158				

Das p-Tolu-β-Methylmiazin löst sich etwas in kaltem und in heissem Wasser, sehr leicht in kaltem und warmem Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, Eisessig und Aceton.

Es wurde noch durch folgende Salze charakterisiert:

Salzsaures Salz $C_{10}H_{10}N_2HCl$.

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich das Miazin in wenig concentrierte Salzsäure und liess es mehrere Tage im Exsiccator über Natriumhydroxyd stehen. Es schied sich allmählich ein gelb-weisser pulveriger Niederschlag ab, welcher getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0,1155 gr. Substanz gaben 0,0842 gr. Ag Cl.

Berechnet für obige Formel		Gefunden
Cl	18,25	18,00 pCt.

Das Salz zersetzt sich bei ungefähr 180° C. Es ist sehr leicht löslich schon in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, besser in heissem; unlöslich in Äther, Benzol und in Aceton.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$ (?)

Dasselbe fällt auf Zusatz von wässerigem Platinchlorid zu der, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung des Miazins, sofort in microscopisch kleinen, gelben Kryställchen aus.

Aus alkoholischer Lösung scheiden sich nach einigen Stunden prachtvolle, orangegelbe, concentrisch gruppierte Nädelchen aus.

Wahrscheinlich verbinden sich jedesmal 2 Moleculen Miazin mit einem Molecul Platinchlorid; die Resultate der Platinbestimmungen waren aber nicht sehr befriedigend, obwohl ich dieses Doppelsalz mehrmals dargestellt und analysiert habe. Es scheint das Salz nicht beständig zu sein.

I. 0,1345 gr. Exsiccator trockene Substanz liessen beim Glühen 0,0331 gr. Platin zurück.
II. 0,1322 gr. Substanz liessen 0,0318 gr. Platin zurück.
III. 0,1380 „ „ „ 0,0338 „ „ „
IV. 0,1330 „ „ „ 0,0326 „ „ „

Berechnet für obige Formel	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Platin 26,85	24,68	24,05	24,49	24,51 pCt.

Das Platinsalz löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem — besser in heissem Alkohol, ist unlöslich in Benzol und Äther.

Pikrinsäuredoppelverbindung.

$C_{10}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Miazins und Pikrinsäure.

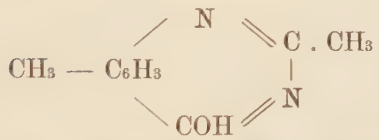
Nach längerem Stehen krystallisieren goldgelbe, concentrisch gruppierte Nadeln, oder es scheidet sich eine zu

Kugeln verwachsene Krystallmasse aus. Schm. P. 145° C. Es scheint auch sehr unbeständig zu sein: die Stickstoffbestimmung ergab noch einige nicht stimmende Analysen, wobei um 2 bis 3 pCt. zu wenig Stickstoff erhalten wurde:

0,1134 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 724 mm. Barometerstand und 19° C. 19,3 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Stickstoff 18,08	18,61 pCt.

p-Tolu-β-Methyloxymiazin.



Den von *v. Niementowski* aus o-amido-p-toluylamid durch Kochen mit Essigsäureanhydrit gewonnenen Körper*) erhielt ich aus dem p-Tolu-β-Methylmiazin durch Oxydation mit Chromsäure.

0,5 gr. Miazin wurde in 10 ccm. Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chromsäure (0,6 gr.) zugesetzt, so dass auf 1 Molecul des Miazins $1^2/_3$ Molecule CrO_3 kam; es lagert sich 1 Molecul Chromsäure unter Bildung eines Doppelsalzes an, der Rest oxydiert das Miazin.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten braun und bald darauf dunkelgrün. Nachdem die Reaktion vollendet war, wurde erkalten gelassen, wobei sich nach einigen Stunden ein

*) Journal für Prakt. Chemie 40. 13.

hellgelbes Pulver auf dem Boden des Kölbchens absetzte, wahrscheinlich das Doppelsalz vom Oxymiazin mit Chromsäure, welches filtriert und mit Eisessig ausgewaschen wurde. Es bildet dann ein goldgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 156° unter Zersetzung.

Aus der wässerigen Lösung dieses Produkts scheidet sich auf Zusatz von wenig concentrierter Natronlauge das Oxymiazin sehr rein aus, als weisser, voluminöser Niederschlag, aus seideglänzenden Nädelchen bestehend.

Wird das gelbe Doppelsalz in warmem Wasser gelöst, so bekommt man beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge dieselben weissen Nädelchen, vom gleichen Schmelz-Punkt.

Man kann auch, natürlich, obwohl von vorneherein nicht so rein, das Oxymiazin aus der grünen Chromsäure-Eisessig-Lösung erhalten, durch Zusatz von Natronlauge, bevor sich das Doppelsalz noch ausgeschieden hat. Es fällt dann in grün-weissen Blättchen aus.

Beim Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert das Oxymiazin in prachtvollen, seideglänzenden feinen, concentrisch gruppierten Nadeln.

Das Oxymiazin, dargestellt aus der Oxydationsmischung durch Fällen mit Natronlauge, bevor sich die Doppelverbindung ausgeschieden hat, besitzt eine grünliche Färbung, von der man den Körper nur durch wiederholtes Umkrystallisieren befreien kann; das auch aus der wässerigen Lösung des Doppelsalzes gefällte Produkt ist dagegen sehr leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren völlig rein zu bekommen.

Nach vielfachen Umkrystallisierungen zeigte es den Schmelzpunkt 250° (nach *v. Niementowski* schmilzt der Körper bei 255°).

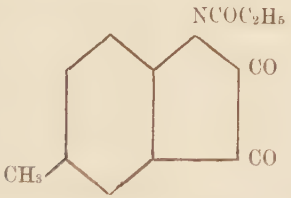
0,1099 gr. Exsiccator trockene Substanz gaben bei 14° C. und 730 mm. Barometerstand 16 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$	Gefunden
Stickstoff 16,09	16,41 pCt.

Ausser den p-Tolu-β-Methylmiazin-Carbonsäuren und den daraus sich ableitenden Verbindungen habe ich in analoger Weise die correspondierenden p-Tolu-β-Äthylmiazin-Carbonsäuren und p-Tolu-β-Phenylmiazin-Carbonsäuren mit Derivaten dargestellt. —

Zunächst über die

Propionylverbindung des p-Methylisatins.



Erhitzt man p-Methylisatin im Ölbade mit seinem doppelten Gewicht Propionsäureanhydrid bis zum schwachen Kochen der sich dunkelrot färbenden Lösung, so ist nach etwa einer Stunde die Reaktion vollendet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heissem Benzol goldgelbe Blättchen mit dem Schmelzpunkt 143° giebt.

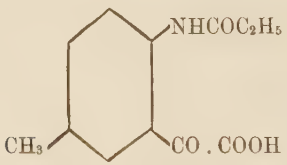
0,1194 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben:
0,2893 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0789 gr. Kohlenstoff,
0,0565 gr. Wasser, „ 0,0065 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$			Gefunden
C_{12}	144	66,35	66,08 pCt.
H_{11}	11	5,07	5,26 „
N	14	—	—
O_3	48	—	—
	217		

Das Propionyl-p-Methylisatin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, kaltem Benzol, Aceton und Chloroform.

Die entsprechende Isatinsäure ist daraus leicht zu gewinnen.

Propionyl-p-Methylisatinsäure.



Löst man das Propionyl-p-Methylisatin in verdünnter Natronlauge und setzt dann zu der gelben Lösung unter Eiskühlung verdünnte Schwefelsäure, so fällt die Isatinsäure als gelb-weisses Pulver aus.

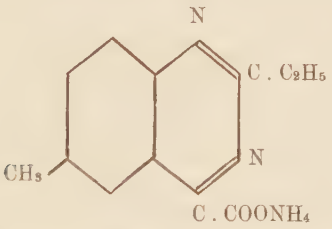
Umkrystallisiert aus Alkohol bildet sie kleine farblose Prismen von dem Schmelzpunkt 161—162°.

0,1292 gr. Exsiccator trockne Substanz gaben:
0,2881 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,078572 gr. Kohlenstoff,
0,0623 gr. Wasser, „ 0,006922 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$		Gefunden
C	61,27	60,81 pCt.
H	5,33	5,35 „

Die Säure ist unlöslich in kaltem oder warmem Wasser; schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wie auch in heissem Benzol. Schwer löslich in Äther und Ligroin; leicht in Aceton und Chloroform.

Ammonium-Salz der p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäure.



Analog wie ich das Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure dargestellt, habe ich auch das Salz der Äthyl-Miazincarbonsäure gewonnen.

Die Propionyl-p-Methylisatinsäure wird 2 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten resultiert eine rötliche Flüssigkeit, in welcher sich nach und nach farblose, sehr lange, concentrisch gruppierte Nadeln ausscheiden.

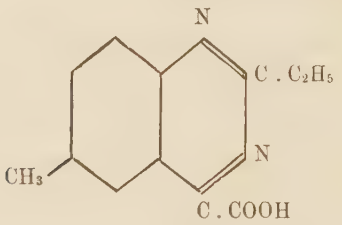
Es ist ratsam, diese nicht mehr aus warmem Alkohol umzukrystallisieren, da sie sich sehr leicht, unter Abgabe von Ammoniak, zersetzen, so dass einige Stickstoffbestimmungen der umkrystallisierten Substanz keine richtigen Resultate gaben; dagegen waren die Analysenergebnisse der sofort auskrystallisierten Substanz stimmende. 0,1438 gr. lufttrockne Substanz gaben bei 21° C. und 730 mm. Barometerstand 23,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_2$		Gefunden
N	18,02	18,05 pCt.

Das Ammoniumsalz hat den Schmelzpunkt 146°. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, ist aber in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich.

Bleiacetat erzeugt sofort einen dicken, weissen, flockigen Niederschlag; Kupfersulfat ebenfalls sofort einen blaugrünen, gallertartigen —, Mercuronitrat einen weissen, flockigen —, Bariumchlorid, auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag.

p-Tolu-β-Äthylmiazin-α-Carbonsäure.



Das oben beschriebene Ammoniumsalz dieser Säure, in Wasser gelöst und mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, bis Congopapier sich schwach bläut, giebt sofort einen ganz weissen Niederschlag der obigen Miazincarbonsäure. Mit etwas Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, bildet es ein amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 154° C., bei welcher Temperatur es auch Kohlendioxyd abspaltet.

Diese Miazincarbonsäure krystallisiert ohne Krystallwasser.

0,1317 gr. lufttrockne Substanz lieferten
0,3233 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,0881727 gr. Kohlenstoff,
0,0663 gr. Wasser, „ 0,00741 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$			Gefunden
C_{12}	144	66,66	66,95 pCt.
H_{12}	12	5,55	5,62 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	216		

Sie löst sich spärlich in kaltem, schwer in heissem Wasser; schwer in kaltem Alkohol, dagegen leicht beim Erwärmen und ist unlöslich in heissem Benzol, Äther, Ligroin und Aceton; sehr schwer löslich in Chloroform; leicht löslich in verdünnten warmen Mineralsäuren, sowie in kalter verdünnter Natronlauge und warmer Sodalösung.

Von den Salzen dieser Miazincarbonsäure wurde noch näher untersucht das:

Silbersalz $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$.

Löst man das Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäure in wenig Wasser, so fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung sofort, als ein dicker, gelber, gallertartiger Niederschlag, das Silbersalz aus. Ausgewaschen und getrocknet bildet es ein fast weisses Pulver, das im feuchten Zustande am Tageslicht aber etwas grau wird.

Es wurde in Wasser, welches mit einigen Tropfen verdünntem Ammoniak versetzt war, gelöst und im Exsiccator einige Tage stehen gelassen.

Das Salz krystallisierte aber nicht aus, sondern schied sich als unansehnliche Kruste auf der Oberfläche ab. Ich brachte es wieder in Lösung und vertrieb den Ammoniak auf dem Wasserbade; dabei fiel das Salz in grau-weissen Blättchen aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen an der Luft wurde eine abgewogene Menge davon anderthalb

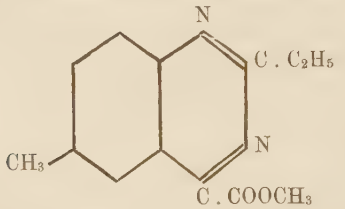
Stunden auf 120° erhitzt, wobei das Gewicht aber konstant blieb. Es war also kein Krystallwasser vorhanden.

0,1237 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0411 gr. Silber.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Ag 33,43	33,22 pCt.

Mit Jodalkylen behandelt giebt es die Ester der Säure.

p-Tolu-β-Äthylmiazin-α-Carbonsäuremethylester.



2 gr. des Silbersalzes wurden mit 15 gr. Jodmethyl am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht und das rot-braune Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickes hellbraunes Öl, welches in Alkohol gelöst, sich auch daraus wieder ölig abschied. In einer Kältemischung von Schnee mit Kochsalz erstarrt es langsam zu einer nur schwach gelb gefärbten, käsig aussehenden Masse von zusammenhängenden Kügelchen.

Wird dieses Rohprodukt in sehr verdünntem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim längeren Stehen in einer Kältemischung strahlig krystallinische, aus ganz kleinen Nädelchen bestehende Kugeln ab. Schmelzpunkt 30° C.

0,1228 gr. Exsiccatortrockne Substanz lieferten:
0,3067 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,083645 gr. Kohlenstoff,
0,0620 gr. Wasser, „ 0,00688 „ Wasserstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$			Gefunden
C_{13}	156	67,82	68,11 pCt.
H_{14}	14	6,08	5,60 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	230		

Der Methylester ist unlöslich in Wasser; leicht löslich in kaltem Alkohol - Benzol und in allen anderen Lösungsmitteln.

Ganz analog wie der Methylester wurde auch der Äthylester dargestellt; er bildet ein hellgelbes Öl, welches im luftverdünnten Raum bei 130—140° siedet.

Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,1287 gr. Substanz gaben:

0,3205 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,087409 gr. Kohlenstoff,

0,0735 gr. Wasser, „ 0,008166 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2 = 244$		Gefunden
C	68,85	67,91 pCt.
H	6,55	6,34 „

Wegen Mangel an Substanz konnte diese Verbindung nicht weiter untersucht werden.

Von weiteren Derivaten dieser p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäure habe ich auch das Amid dieser Säure dargestellt und zwar nicht aus dem Ester mit Ammoniak, sondern aus dem entsprechenden Isatinsäureamid.

Zunächst über das

Propionyl-p-Methylisatinsäureamid.

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{cases} CO \cdot CONH_2 \\ NH \cdot COC_2H_5 \end{cases}$$

Ganz analog, wie Acetyl-p-Methylisatin mit alkoholischem Ammoniak Acetyl-p-Methylisatinsäureamid giebt,

reagiert auch das Propionylderivat unter Bildung der homologen Verbindung.

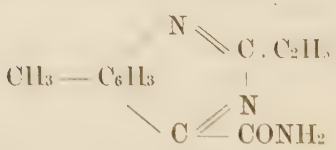
Propionyl-p-Methylisatin wurde in Benzol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak zusammen gebracht. Nach einigen Minuten, oder beim Umrühren schneller, setzte sich ein voluminöser weisser, aus Nädelchen bestehender Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, seideglänzende Nädelchen bildet. Schmelzpunkt 186° C.

0,1378 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten bei 17° C. und 715 mm. Barometerstand 15 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
N	11,96	11,86 pCt.

Das Amid ist leicht löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol-Benzol-Chloroform und Aceton; schwer löslich in Äther.

p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäureamid.



Alkoholisches Ammoniak wirkt auf das Propionyl-p-Methylisatinsäureamid unter Bildung des Miazincarbonsäureamids ein. Nach zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 120° scheiden sich aus der hellroten Lösung lange, farblose, federhalmartige Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sie farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

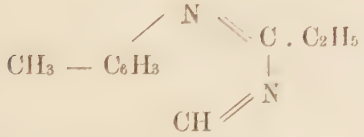
0,1158 gr. Exsiccatortrockne Substanz gaben
0,2858 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,077945 gr. Kohlenstoff,
0,0632 gr. Wasser, „ 0,00702 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N_3O$			Gefunden
C_{12}	144	66,97	67,31 pCt.
H_{13}	13	6,04	6,06 „
N_3	42	—	—
O	16	—	—
	215		

Das Miazincarbonsäureamid löst sich sehr schwer in kaltem, besser in heissem Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und Chloroform.

Wie ich schon bei der Angabe des Schmelzpunktes der p-Tolu-β-Äthylmiazin-Carbonsäure erwähnt habe, zersetzt sich diese Säure beim Schmelzen unter Kohlendioxydentwickelung. Das resultierende Produkt ist das

p-Tolu-β-Äthylmiazin.



Das Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Äthylmiazin-Carbonsäure, oder besser noch die Säure selbst, für sich trocken destilliert, giebt obiges Miazin. Bei 730 mm. Barometerstand geht das Miazin bei 265—266° constant über. Es krystallisiert in der Vorlage in gelben, büschlig gruppierten Nadeln. Aus Ligroin umkrystallisiert bekommt man gleichfalls strahlförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 38° C.

I. 0,1400 gr. Exsiccatortrockene Substanz gaben
0,3959 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,107972 gr. Kohlenstoff,
0,0855 gr. Wasser, „ 0,009411 gr. Wasserstoff.

II. 0,1365 gr. Substanz gaben bei 727 mm. Barometerstand und 20° C. 20,3 ccm. Stickstoff.

Berechnet für C_{11} H_{12} N_2			Gefunden I.	II.	
C_{11}	132	76,74	77,12	—	pCt.
H_{12}	12	6,97	6,72	—	
N_2	28	16,27	—	16,26	„
	172				

Das Miazin ist leicht löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, und in allen anderen Lösungsmitteln. Es wurde daraus dargestellt das

Platindoppelsalz: C_{11} H_{12} N_2 . H_2 Pt Cl_6.

Erhalten durch Zufügen von Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung des Miazins. Es fällt sofort als dicker, zäher Niederschlag aus, welcher aus Alkohol sich als grau-gelbes Pulver absetzt.

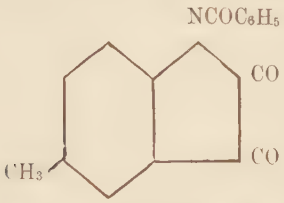
0,1334 gr. trockene Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0349 gr. Platin.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt. 25,86	26,16 pCt.

Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser.

Benzoësäureanhydrid reagiert mit p-Methylisatin analog wie Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid unter Entstehung der

Benzoylverbindung des p-Methylisatins.



Ich habe p-Methylisatin mit der dreifachen Menge Benzoësäureanhydrid 3—4 Stunden im Ölbade bis auf 160° erhitzt. Das Gemisch schmolz dabei bald zu einer dunkelbraunen bis schwarzen Masse zusammen, an welcher man keine weitere Veränderung wahrnehmen konnte. Nach dem Erkalten resultierte ein brauner Krystallkuchen, von dem eine Probe in Benzol gelöst gelbe Krystalle abgab. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann wiederholt mit Benzol ausgekocht. Es löste sich zunächst das im Überschuss vorhanden gewesene Benzoësäureanhydrid und die gebildete Benzoësäure, dann das noch zum Teil unverändert gebliebene p-Methylisatin. Die am schwersten lösliche Benzoylverbindung konnte nur aus den letzten Benzolauszügen rein bekommen werden. Sie krystallisiert daraus in gelbgrünen, seideglänzenden Nadeln; aus den ersten Benzolextrakten krystallisierten orangegefärbte Blättchen, die abermals mit Benzoësäureanhydrid erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt gab bei der fraktionierten Krystallisation aus Benzol eine weitere Partie von der reinen Benzoylverbindung. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 193° C.

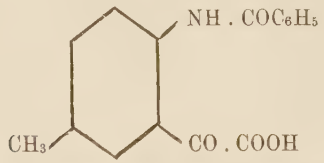
0,1149 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben

0,3032 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,082689 gr. Kohlenstoff,
0,0485 gr. Wasser, „ 0,0053 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$			Gefunden
C_{16}	192	72,45	72,06 pCt.
H_{11}	11	4,15	4,62 „
N	14	—	—
O_3	48	—	—
	265		

Es ist unlöslich sowohl in kaltem, wie in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ausgiebig in heissem Benzol, Äther, Chloroform und Aceton. Schwer in Ligroin.

Benzoyl-p-Methylisatinsäure.



Behufs Überführung der oben beschriebenen Benzoylverbindung in die correspondierende Isatinsäure wurde sie mit verdünnter Natronlauge behandelt; der Körper wird aber im Gegensatze zu den Acetyl- und Propionylderivaten von kalter Lauge nur wenig angegriffen und Lösung findet erst beim Erwärmen statt.

Die so erhaltene klare, gelbe Flüssigkeit giebt auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort einen voluminösen weissen Niederschlag, der getrocknet den Schmelzpunkt 183° zeigte.

Die Elementaranalyse davon gab für die Benzoyl-p-Methylisatinsäure stimmende Werte:

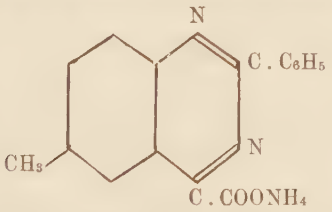
0,1175 gr. Substanz gaben
0,2913 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,079443 gr. Kohlenstoff,
0,0529 gr. Wasser, „ 0,0587 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$			Gefunden
C_{16}	192	67,84	67,61 pCt.
H_{13}	13	4,59	5,00 „
N	14	—	—
O_4	64	—	—
	283		

Die Benzoyl-p-Methylisatinsäure löst sich weder in kaltem noch in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, etwas besser in heissem Alkohol und heissem Benzol. Dagegen ausgiebig löslich in Äther, Chloroform und in Aceton.

Mit alkoholischem Ammoniak giebt sie das

Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäure.



Erhalten durch 3stündiges Erhitzen der Benzoyl-p-Methylisatinsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100—110°.

In der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, seideglänzende, concentrisch gruppierte, weisse Nadeln aus; welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und über Ätzkali getrocknet, den Schmelzpunkt 161° zeigten.

Das Ammoniumsalz scheint beim Trocknen Ammoniak zu verlieren, denn es löst sich nie ganz in kochendem Wasser auf, wohl aber auf Zusatz von einigen Tropfen

verdünntem Ammoniak und wiederholte Stickstoffbestimmungen gaben keine befriedigenden Resultate.

I. 0,1196 gr. trockene Substanz gaben bei 19° C. und 718 mm. Barometerstand 15 ccm. Stickstoff.

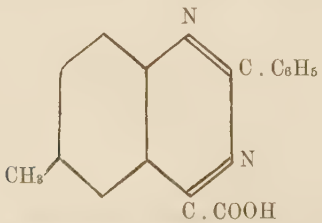
II. 0,1179 gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 722 mm. Barometerstand 15,1 ccm. Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{16}H_{15}N_3O_2$	I.	II.
N 14,94	13,60	13,88 pCt.

Das Ammoniumsalz löst sich leicht in heissem Wasser (wenn es völlig rein ist und sich noch nicht zersetzt hat). Auch leicht löslich in kaltem Alkohol; ist aber unlöslich in heissem Benzol und allen anderen Lösungsmitteln.

Die wässerige Lösung des Salzes giebt sofort mit Kupfersulfat einen grünen, flockigen Niederschlag, mit Mercuronitrat einen weissen flockigen — mit Bleiacetat einen ebenfalls weissen flockigen Niederschlag, während Bariumchlorid erst nach längerem Stehen einen weissen und flockigen Niederschlag erzeugt.

p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäure.



Aus einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt auf Zusatz verdünnter Salzsäure (von der letzten so viel bis Congopapier schwach blau gefärbt wird) die freie Miazincarbonsäure als ein amorphes, weisses Pulver aus.

Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigte sie den Schmelzpunkt 155°. Die Säure enthält kein Krystallwasser, da ihr Gewicht beim Erhitzen auf 120° constant blieb.

0,1223 gr. Substanz lieferten
0,3245 gr. Kohlensäure, entspr. 0,08850 gr. Kohlenstoff,
0,0506 gr. Wasser, „ 0,005622 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16} H_{12} N_2 O_2$			Gefunden
C_{16}	192	72,72	72,36 pCt.
H_{12}	12	4,54	4,59 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	264		

Die p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol und Äther, heissem Benzol und in Aceton. Unlöslich in Chloroform und Petroläther.

Gleichfalls schwer löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren; leicht dagegen in warmen verdünnten Alkalien.

Silbersalz $C_{16} H_{11} N_2 O_2 Ag$.

Das Ammoniumsalz in Wasser gelöst, giebt auf Zusatz von Silbernitratlösung sofort einen dicken, gallertartigen, gelben Niederschlag. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde ein Teil davon in wässerigem Ammoniak gelöst; es schied sich im Exsiccator über Schwefelsäure beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks, das Salz nur an der Oberfläche der Flüssigkeit als Kruste ab.

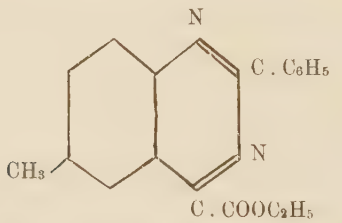
Es wurde darauf aller Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben und das ausgeschiedene, pulverige Silbersalz filtriert und an der Luft getrocknet.

Nach längerem Erhitzen auf 120° hatte eine abgewogene Menge nur einige Zehntel Milligramme an Gewicht abgenommen (noch anhängende Feuchtigkeit); es war also kein Krystallwasser vorhanden.

0,1234 gr. trockene Substanz lieferten 0,0365 gr. Ag.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2O_2Ag$.	Gefunden
Silber 29,57	29,11 pCt.

p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäureäthylester



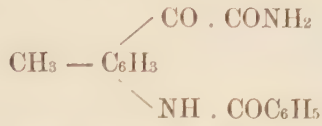
Erhalten durch einstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Nach dem Extrahieren mit Äther und Verdunsten desselben blieben schöne, quer durcheinander verwachsene Prismen zurück, welche noch einmal aus Alkohol umgelöst wurden und so völlig reine und farblose Krystalle erhalten wurden. Sie schmelzen bei 121° C.

0,1430 gr. trockene Substanz gaben
0,3860 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,10527 gr. Kohlenstoff,
0,0698 gr. Wasser, „ 0,00775 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$			Gefunden
C_{18}	216	73,97	73,62 pCt.
H_{16}	16	5,47	5,42 „
N_2	28	—	—
O_2	32	—	—
	292		

Der Äthylester ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem — leicht in heissem Alkohol, Benzol und Äther.

Benzoyl-p-Methylisatinsäureamid.



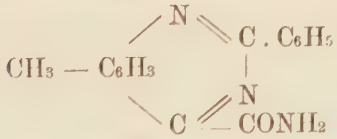
Aus einer Benzollösung des Benzoyl-p-Methylisatins scheiden sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak bald schwach grün gefärbte Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert vollständig rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 219°.

0,1132 gr. Exsiccator trockene Substanz gaben bei 718 mm. Barometerstand und 17° C. 10,1 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N 9,92	9,75 pCt.

Das Amid ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, besser in heissem Alkohol; schwer in Äther und in kaltem Benzol löslich, leicht in heissem Benzol, Aceton und Chloroform.

p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäureamid.



Das vorher beschriebene Amid, mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss, 3 Stunden auf 150° erhitzt giebt nach beendigter Reaktion das Miazincarbonsäureamid,

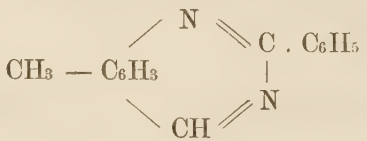
das sich beim Erkalten als schwach grün gefärbte, concentrisch gruppierte Nädelchen in der hellroten Lösung abscheidet. Aus heissem Alkohol, worin es sich aber schwer löst, umkrystallisiert, wurde es völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 256° C.

0,1103 gr. Exsiccator trockene Substanz lieferten
0,2964 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,08082 gr. Kohlenstoff,
0,0528 gr. Wasser, „ 0,005866 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$			Gefunden
C_{16}	192	73,00	73,16 pCt.
H_{13}	13	4,94	5,25 „
N_3	42	—	—
O	16	—	—
	263		

Unlöslich in Wasser und Äther und in Ligroin. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas besser in heissem; ebenfalls schwer löslich in heissem Benzol, Aceton und Chloroform.

p-Tolu-β-Phenylmiazin.



Beim Erhitzen der p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäure über ihren Schmelzpunkt findet lebhafte Kohlendioxyd-Entwickelung statt und nach vollendeter Zersetzung siedet über 360° (bei 730 mm. Barometerstand) das sofort wieder erstarrende, gelbgefärbte Miazin, das aus Alkohol umkrystallisiert, microscopisch kleine strohgelbe Blättchen bildet, welche den Schmelzpunkt 133° zeigten.

I. 0,0952 gr. Exsiccator trockene Substanz gaben 0,2856 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0778909 gr. Kohlenstoff, 0,0454 gr. Wasser, „ 0,005044 gr. Wasserstoff.

II. 0,1195 gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 729 mm. Barometerstand, 13,9 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$			Gefunden I.	II.	
C_{15}	180	81,81	81,83	—	pCt.
H_{12}	12	5,45	5,30	—	
N_2	28	12,72	—	12,76	
	220	99,98			

Das p-Tolu-β-Phenylmiazin ist unlöslich in kaltem oder warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Aceton; ausgiebig in heissem Alkohol; leicht löslich in kaltem Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig.

Bei der Oxydation des p-Tolu-β-Phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid bekommt man das Oxymiazin als gelbes Pulver, welches sich sehr schwer löst in Alkohol und Benzol. Ich hatte aber zu wenig Substanz um es näher zu untersuchen.

Die Miazine nehmen mit steigendem Moleculargewicht an Geruch ab, so dass das Phenylmiazin vollständig geruchlos ist.

Oxydations-Versuche.

Es wurde zuerst versucht, die Methylgruppe des Benzolkerns vom Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure zur Carboxylgruppe zu oxydieren.

Zu diesem Zwecke brachte ich einige Gramme Ammoniumsalz, in wenig Wasser gelöst, allmählig mit

der berechneten Menge Kaliumpermanganat, in 100 ccm. Wasser gelöst, in der Kälte zusammen. Die Kaliumpermanganatlösung wurde portionsweise zugegeben und zwar regulierte ich die Zugabe so, dass die nächste Portion erst dann zugegeben wurde, nachdem die violette Färbung der Flüssigkeit verschwunden war.

Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit am Anfange ein wenig, weshalb gekühlt wurde. Nachdem das Gemisch einige Tage gestanden hatte, wurde die hellbraune Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad soweit eingedampft, bis sich das Kaliumsalz nach dem Erkalten der stark concentrierten Lösung fest abschied. Es wurde wieder etwas Wasser zugegeben, bis es sich gelöst hat, und die etwas miazinartig riechende, dunkle Flüssigkeit mit Tierkohle möglichst entfärbt.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein Körper in kleine, weisse, microscopische Kryställchen aus. Schmelzpunkt 161—162°. Es war also sehr wahrscheinlich, dass es nur die unveränderte p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure war (Schmelzpunkt 160—161°). Eine Analyse stimmte ungefähr auf dieses:

0,1184 gr. lufttrockene Substanz gaben
0,2373 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,0647181 gr. Kohlenstoff,
0,0475 gr. Wasser „ 0,005277 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{11} H_{10} N_2 O_2 + 2 H_2 O$		Gefunden
C	55,46	54,66 pCt.
H	5,88	4,45 „

Das Produkt wurde jetzt im Kohlendioxydstrom nach früher angegebener Methode vom Krystallwasser befreit und wieder analysiert:

0,1019 gr. Substanz gaben

0,2419 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,065972 gr. Kohlenstoff,
0,0469 gr. Wasser, „ 0,005211 gr. Wasserstoff.

Berechnet ohne Krystallwasser		Gefunden
C	65,34	64,74 pCt.
H	4,95	5,11 „

Aus diesen Zahlen ist also ersichtlich, dass ich wieder die unveränderte Säure bekommen hatte, statt der erwarteten Dicarbonsäure.

Ein anderer Versuch, wo auf dieselbe Menge des Ammoniumsalzes, 4 Moleculen Kaliumpermanganatlösung einwirkten, gab gar keine Resultate. Die eingedampfte Lösung, mit verdünnter Salzsäure versetzt, entwickelte Kohlendioxyd, gab aber keine feste Substanz.

Zuletzt wurde auf dieselbe Portion Ammoniumsalz die sechsfache Menge Kaliumpermanganat, also 12 Sauerstoffatome, zur Einwirkung gebracht.

Nach einer Woche Stehen wurde die noch immer etwas violet gefärbte Flüssigkeit mittelst wenig Alkohol entfärbt, filtriert und eingedampft. Die dunkelbraune Lösung mit Tierkohle entfärbt und einige Tropfen concentrierte Salzsäure zugesetzt. Es entwich sehr viel Kohlendioxyd und ein graues Pulver fiel aus. Dieses Produkt, aus microscopisch kleinen Kryställchen bestehend, wurde getrocknet; es begann sich zu zersetzen bei 220°, schmolz aber noch nicht bei 240°.

Es musste also etwas anderes sein als die β-Methylmiazincarbonsäure, welche den Schmelzpunkt 160° hat.

I. 0,1045 über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben
0,2187 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,059645 gr. Kohlenstoff,
0,0195 gr. Wasser, „ 0,002166 gr. Wasserstoff.

II. 0,0882 gr. Substanz lieferten bei 718 mm. Barometerstand und 17° C. 7 ccm. Stickstoff.

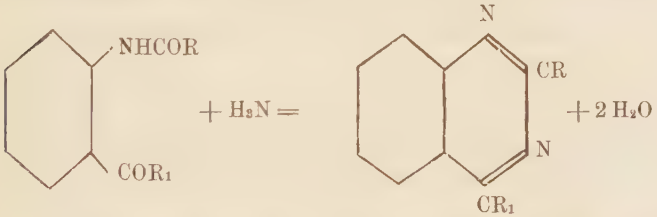
Diese Zahlen geben folgenden Prozentgehalt:

C 57,07 pCt.
H 2,07 „
N 8,67 „

Eine mit diesen Zahlen übereinstimmende Formel konnte ich nicht herausfinden. Ich hatte nur wenig von dem Oxydationsprodukt erhalten, möglicherweise war es auch nicht ganz rein. Dieser Versuch muss jedenfalls mit einer grösseren Menge Ausgangsmaterial wiederholt werden.

Zusammenfassung.

Nach A. *Bischler* geben die Acidylderivate der o-Amidocarbonylverbindungen beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss Phenmiazinverbindungen gemäss der Gleichung:



R_1 kann gleich sein: einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-, einer Phenylgruppe, einer Hydroxylgruppe und endlich einer Carboxylgruppe.

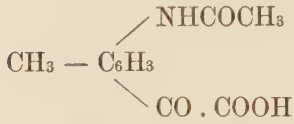
Herr *Serebrjakianz* hat die Acidylverbindungen der o-Amidobenzoylameisensäure durch alkoholisches Ammoniak in die entsprechenden Phenmiazincarbonsäuren übergeführt.

Im Anschluss an diese Arbeit habe ich die aus den Acidyl-o-Amidotoluylameisensäuren beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak resultierenden p-Tolumiazincarbonsäuren untersucht.

Es wurde zuerst aus dem bereits von *Duisberg* dargestellten Acetyl-p-Methylisatin die

Acetyl-p-Methylisatinsäure

(Seite 14).



durch Lösen des Acetyl-p-Methylisatins in Natronlauge und Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, gewonnen. Schwach gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 166°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

Aus dieser Isatinsäure entsteht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° das

Ammoniumsalz der p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure.

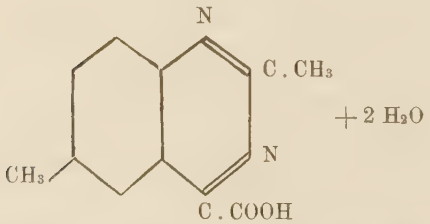
(Seite 16.)

Weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol; unlöslich in Benzol und Äther.

Die freie

p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäure,

(Seite 17),



fällt auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes aus. Sie krystallisiert mit 2 Moleculen

Krystallwasser in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 160°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird sie leicht gelöst.

Als Derivate erwähne ich das

Silbersalz $C_{11}H_9N_2O_2Ag$, das aus verdünntem Ammoniak mit 4 Moleculen Krystallwasser in gelben Prismen sich ausscheidet (Seite 21). Zersetzungstemperatur 170—175° C.

Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodalkylen entstehen Ester:

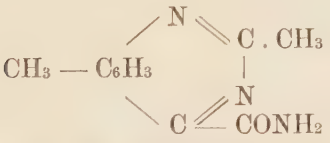
Methylester (Seite 22), schwach rot gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln.

Äthylester (Seite 23). Grosse gelbe Tafeln. Schmelzpunkt 71°.

Salzsaures Salz der Äthylester (Seite 24); weisses, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 137°. In kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in absolutem Äther.

p-Tolu-β-Methylmiazincarbonsäureamid

(Seite 25).

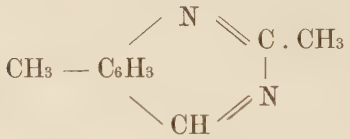


erhalten aus dem Isatinsäureamid (das aus Acetyl-p-Methylisatin in Benzollösung mit alkoholischem Ammoniak nach *Panaotovic* gewonnen wurde), durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss auf 120—130°. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 212°. Leicht löslich in heissem Alkohol; unlöslich in Wasser und Äther.

Beim Erhitzen des vorhin beschriebenen Äthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 140° bekam ich dasselbe Säureamid vom Schmelzpunkt 210°. (Seite 27.)

Die Tolumiazincarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und das

p-Tolu-β-Methylmiazin
(Seite 28).



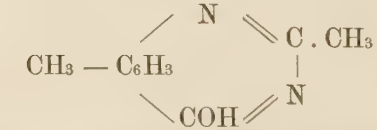
Citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 79°. Siedepunkt 255° C. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Äther.

Von den Derivaten des Miazins wurden dargestellt das Salzsaure Salz. Amorphes, weisses Pulver. Zersetzt sich bei ca. 180°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol; unlöslich in Äther. (Seite 29.)

Platindoppelsalz. Orangegelbe Blättchen oder (aus Alkohol) Nadeln. Löslich in heissem Alkohol. Unbeständig. (Seite 30.)

Pikrat. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Unbeständig. (Seite 30.)

p-Tolu-β-Methyloxymiazin.
(Seite 31.)



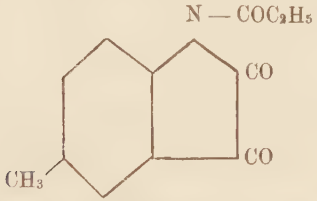
Wird das Tolumethylmiazin in Eisessiglösung mit Chromsäureanhydrid schwach erwärmt, so scheidet sich

nach dem Erkalten der grüngefärbten Flüssigkeit ein goldgelbes Doppelsalz aus. Beim Versetzen der wässerigen Lösung dieses Salzes, oder der Reaktionsflüssigkeit direkt, mit Natronlauge, fällt das Oxymiazin (welches bereits von *v. Niementowski* aus o-Amido-p-Toluylamid mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde) in weissen Nädelchen aus. Schmelzpunkt 250° (nach *v. Niementowski* 255°). Leicht löslich in kaltem wässerigem Alkohol.

In analoger Weise habe ich auch die korrespondierenden p-Tolu-β-Äthylmiazin-Verbindungen erhalten.

Propionyl-p-Methylisatin.

(Seite 33.)



Entsteht, wenn man p-Methylisatin mit Propionsäureanhydrid schwach kocht. Goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Die freie

Propionyl-p-Methylisatinsäure

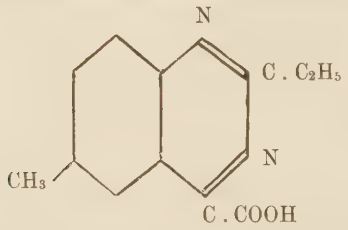
(Seite 34)

bildet sich durch Lösen des Propionylisatins in Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure. Farblose Prismen

vom Schmelzpunkt 161 — 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol.

Das Ammoniumsalz der entsprechenden Miazincarbonsäure bekommt man durch Erhitzen der Isatinsäure mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 120—130°. (Seite 35.) Farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 146°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol; unlöslich in allen andern Lösungsmitteln.

p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäure.



Erhalten aus der wässerigen Ammoniumsalzlösung durch Zusatz von Salzsäure. (Seite 36.) Enthält kein Krystallwasser. Weisses Pulver vom Schmelzpunkt 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sowie in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol. Unlöslich in Benzol und Äther. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen.

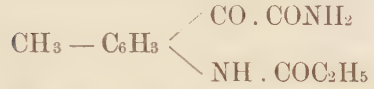
Silbersalz (S. 37). Graues Pulver, das mit Jodmethyl den

p-Tolu-β-Äthylmiazincarbonsäuremethylester

giebt. (Seite 38.) Weisse wachsartige Nadeln (Schmelzpunkt 30°), welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther sind.

Der Äthylester bildet ein bei ca. 140° im luftverdünnten Raum siedendes hellgelbes Öl.

Propionyl-p-Methylisatinsäureamid

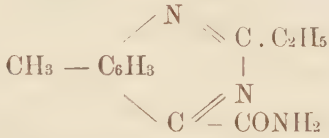


(Seite 39) ist das Reaktionsprodukt des Propionyl-p-Methylisatins mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte. Weisse, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 186°. Ausgiebig löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Benzol.

Aus dieser Verbindung resultiert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das

Miazincarbonsäureamid.

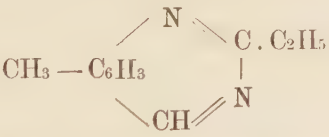
(Seite 40.)



Federartige, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 168°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

p-Tolu-β-Äthylmiazin.

(Seite 41.)



Durch trockne Destillation der Miazincarbonsäure erhalten. Gelbe, strahlförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 38°. Siedepunkt 265 — 266°. Löst sich leicht in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w.

Das Platindoppelsalz bildet ein graugelbes Pulver (Seite 42), welches leicht löslich ist in heissem Alkohol.

Von der Benzoylverbindung des p-Methylisatins habe ich folgende Körper erhalten:

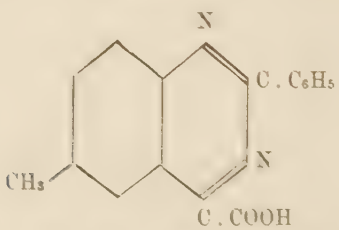
Durch Erhitzen des p-Methylisatins mit Benzoësäureanhydrid entsteht die Benzoylverbindung (Seite 43), welche aus Benzol umkrystallisiert grüne Nadeln bildet. Schmelzpunkt 193°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Die Benzoyl-p-Methylisatinsäure (Seite 44), durch Lösen der Benzoylverbindung in Natronlauge und Zugabe von Schwefelsäure dargestellt, ist ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 183°, welches unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol, dagegen leicht löslich in Äther ist.

Beim Erhitzen des Benzoyl-p-Methylisatins mit alkoholischem Ammoniak entsteht das

Ammoniumsalz der korrespondierenden Miazincarbonsäure (Seite 45); es bildet seideglänzende weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 161°, welche sich leicht, unter Abgabe von Ammoniak, in die Miazincarbonsäure umwandeln. Der Körper löst sich, wenn er völlig rein ist, leicht in Wasser, sowie in kaltem Alkohol. Unlöslich in Benzol.

p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäure.
(Seite 46.)



Dargestellt aus dem Ammoniumsalz in wässeriger Lösung, durch Ausfällen mit Salzsäure. Amorphes, weis-

ses Pulver, ohne Krystallwasser. Schmelzpunkt 155°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und in Benzol.

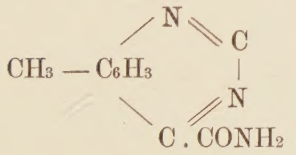
Das Silbersalz (Seite 47), als gelbes Pulver erhalten, giebt beim Erwärmen mit Jodäthyl den Äthylester; farblose Prismen (Seite 48), welche unlöslich in Wasser sind, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Äther. Schmelzpunkt 121°.

Das Benzoyl-p-Methylisatinsäureamid (S. 49), gewonnen aus der Benzollösung des Benzoyl-p-Methylisatins auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak, bildet schwach grün gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 219°, welche unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, dagegen leicht von heissem Benzol aufgenommen werden.

Dieses Amid giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr das

p-Tolu-β-Phenylmiazincarbonsäureamid.

(Seite 49.)

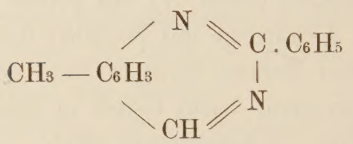


als ebenfalls schwach grün gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 256°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Zuletzt das

p-Tolu-β-Phenylmiazin

(Seite 50),



welches durch trockne Destillation der Miazincarbonsäure entstand. Strohgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 133°. Siedepunkt über 360° C. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in allen anderen Lösungsmitteln.

Das Oxyphenylmiazin bildet ein gelbes Pulver.